

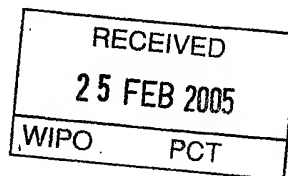
# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP200 5/ 0 0 0 7 2 3

01 02 2005

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



### Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

10 2004 004 684.0

Anmeldetag:

29. Januar 2004

Anmelder/Inhaber:

BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:

Verfahren zur Hydrocyanierung

IPC:

C 07 C, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 24. Januar 2005  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 3-Pentennitril durch Hydrocyanierung von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff an mindestens einem Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass 1,3-Butadien und/oder Cyanwasserstoff vor der Umsetzung mit mindestens einem mikroporösen Feststoff in Kontakt gebracht werden.  
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 1,3-Butadien und Cyanwasserstoff zusammen oder getrennt voneinander mit dem mindestens einen mikroporösen Feststoff in Kontakt gebracht werden.  
10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass 1,3-Butadien und/oder Cyanwasserstoff vor der Hydrocyanierung mit dem mindestens einen Katalysator von dem mindestens einen mikroporösen Feststoff befreit werden.  
15
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine mikroporöse Feststoff, der von 1,3-Butadien und/oder Cyanwasserstoff befreit wurde, durch Erhitzen unter vermindertem Druck in einer Atmosphäre, die gebildet wird durch Gase ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Edelgasen, Luft und Stickstoff, regeneriert wird.  
20
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Inkontaktbringen von 1,3-Butadien und/oder Cyanwasserstoff mit dem mindestens einen mikroporösen Feststoff in Rohren mit Schüttungen erfolgt, wobei die Strömungsverhältnisse von 1,3-Butadien und/oder Cyanwasserstoff so gewählt werden, dass eine plug-flow-Charakteristik erzeugt wird.  
25
6. Verfahren zur Herstellung von 3-Pentennitril durch Hydrocyanierung von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff an mindestens einem Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrocyanierung in Gegenwart mindestens eines mikroporösen Feststoffs erfolgt.  
30
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Hydrocyanierung der mindestens eine mikroporöse Feststoff durch Erhitzen unter vermindertem Druck in einer Atmosphäre, die gebildet wird durch Gase ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Edelgasen, Luft und Stickstoff, regeneriert wird.  
35
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das 1,3-Butadien einen Gehalt an Acetylen aufweist, der kleiner 1000 ppm ist  
40

## 2

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine mikroporöse Feststoff ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Aluminiumoxiden und Molsieben und eine Porengröße von 0,01 bis 20 mm aufweist.

5

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der mikroporöse Formkörper eine Porosität aufweist, die zwischen 0 und 80 % bezüglich des Partikelvolumens liegt.

- 10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der mikroporöse Formkörper strangförmig, rund oder durch Brechen undefiniert geformt verwendet wird.

## Verfahren zur Hydrocyanierung

## Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3-Pentennitril durch Hydrocyanierung von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff an mindestens einem Katalysator.

10 Adipodinitril ist ein wichtiges Ausgangsprodukt in der Nylonherstellung, das durch zweifache Hydrocyanierung von 1,3-Butadien erhalten wird. In einer ersten Hydrocyanierung wird 1,3-Butadien zu 3-Pentennitril hydrocyaniert. In einer zweiten, sich anschließenden Hydrocyanierung wird 3-Pentennitril mit Cyanwasserstoff zu Adipodinitril umgesetzt. Beide Hydrocyanierungen werden durch Nickel(0)-Phosphor-Komplexe katalysiert.

15 Die in der Hydrocyanierung von 1,3-Butadien verwendeten Nickel(0)-Phosphor-Komplexe sind empfindlich gegenüber protischen Verbindungen, wie Wasser, aliphatischen oder aromatischen Alkoholen. Da 1,3-Butadien bzw. Cyanwasserstoff im Allgemeinen Wasser und tert.-Butylbrenzkatechin (Stabilisator von 1,3-Butadien) enthalten, weisen  
20 die Nickel(0)-Phosphor-Komplexe eine eingeschränkte Standzeit auf.

US 3,852,329 beschreibt ein Verfahren zur Isomerisierung von 2-Methyl-3-butennitril an einem Nickel(0)-Phosphor-Komplex als Katalysator zu 3-Pentennitril. Dabei wird 2-Methyl-3-butennitril bzw. der Katalysator vor der eigentlichen Isomerisierung mit einem  
25 Molsieb in Kontakt gebracht. Gemäß US 3,852,329 ist es auch möglich, die Isomerisierung direkt in Gegenwart eines Molsiebes durchzuführen.

US 3,846,474 beschreibt ein Verfahren zur Hydrocyanierung von 3-Pentennitril an einem Nickel(0)-Phosphor-Katalysator. Dabei wird 3-Pentennitril vor der Hydrocyanierung mit einem Molsieb in Kontakt gebracht. Alternativ ist es möglich, dass das Molsieb während der Hydrocyanierung verwendet wird oder die Katalysator-Lösung vor ihrer  
30 Verwendung in der Hydrocyanierung mit einem Molsieb behandelt wird.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es somit, ein Verfahren zur Herstellung von  
35 3-Pentennitril durch Hydrocyanierung von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff an mindestens einem Katalysator bereitzustellen, wobei der in dem Verfahren verwendete Katalysator eine hohe Standzeit aufweist.

Die erfindungsgemäße Lösung dieser Aufgabe geht aus von einem Verfahren zur Herstellung von 3-Pentennitril durch Hydrocyanierung von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff an mindestens einem Katalysator. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann  
40 B03/0405 IB/SF/BRD/ewe

## 2

in einer ersten Ausführungsform dadurch gekennzeichnet, dass 1,3-Butadien und/oder Cyanwasserstoff vor der Umsetzung mit mindestens einem mikroporösen Feststoff in Kontakt gebracht werden.

5 Das in der Hydrocyanierung eingesetzte 1,3-Butadien kann durch den Herstellungsprozess bedingt Wasser enthalten. Darüber hinaus wird 1,3-Butadien üblicherweise mit Stabilisatoren gelagert und transportiert. Als Stabilisator wird beispielsweise tert.-Butylbrenzkatechin (TBC) verwendet.

10 Erfindungsgemäß wurde gefunden, dass durch das Inkontaktbringen von 1,3-Butadien mit dem mindestens einen mikroporösen Feststoff die Standzeit des Nickel(0)-Phosphor-Katalysators erhöht wird. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird der Effekt der erhöhten Standzeit des Katalysators auf das Entfernen des Wassers und des Stabilisators tert.-Butylbrenzkatechin zurückgeführt.

15 In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das 1,3-Butadien und der Cyanwasserstoff zusammen oder getrennt voneinander mit dem mindestens einen mikroporösen Feststoff in Kontakt gebracht werden. Dabei ist es bevorzugt, dass das 1,3-Butadien und/oder der Cyanwasserstoff vor der eigentlichen Hydrocyanierung mit dem mindestens einen Katalysator von dem mindestens einen mikroporösen Feststoff befreit werden.

20 Vorzugsweise erfolgt das Inkontaktbringen des 1,3-Butadiens und/oder des Cyanwasserstoffs in Rohren mit Schüttungen, wobei die Strömungsverhältnisse von 1,3-Butadien und/oder Cyanwasserstoff so gewählt werden, dass eine plug-flow-Charakteristik, d. h. eine Strömung ohne große radiale Geschwindigkeitsunterschiede über den Querschnitt erzeugt wird, so dass die Rückvermischung des Systems nahezu ausgeschlossen wird.

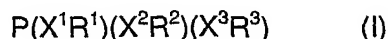
30 In einer zweiten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von 3-Pentennitril durch Hydrocyanierung von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff mit mindestens einem Katalysator, wobei das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass die Hydrocyanierung in Gegenwart des mindestens einen mikroporösen Feststoffs erfolgt.

35 Für die Hydrocyanierung an sich gelten gemäß erster und zweiter Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens die gleichen, nachfolgend beschriebenen Bedingungen:

## 3

Als Katalysator für die Hydrocyanierung von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff wird vorzugsweise ein homogen gelöster Katalysator verwendet. Besonders bevorzugt werden homogen gelöste Nickel(0)-Katalysatoren verwendet.

- 5 Die besonders bevorzugt verwendeten Nickel(0)-Katalysatoren sind vorzugsweise mit Phosphorliganden stabilisiert. Diese Phosphorliganden sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Phosphinen, Phosphit, Phosphiniten und Phosphoniten.
- 10 Diese phosphorhaltigen Liganden weisen vorzugsweise die Formel (I)



auf.

- 15 Unter Verbindung (I) wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine einzelne Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen der vorgenannten Formel verstanden.
- 20 Erfindungsgemäß sind  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$  unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung.

- Falls alle der Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  für Einzelbindungen stehen, so stellt Verbindung (I) ein Phosphin der Formel  $P(R^1R^2R^3)$  mit den für  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.
- 25

- Falls zwei der Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  für Einzelbindungen stehen und eine für Sauerstoff, so stellt Verbindung (I) ein Phosphinit der Formel  $P(OR^1)(R^2)(R^3)$  oder  $P(R^1)(OR^2)(R^3)$  oder  $P(R^1)(R^2)(OR^3)$  mit den für  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.
- 30

- Falls eine der Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  für eine Einzelbindung steht und zwei für Sauerstoff, so stellt Verbindung (I) ein Phosphonit der Formel  $P(OR^1)(OR^2)(R^3)$  oder  $P(R^1)(OR^2)(OR^3)$  oder  $P(OR^1)(R^2)(OR^3)$  mit den für  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.
- 35

- In einer bevorzugten Ausführungsform sollten alle der Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  für Sauerstoff stehen, so dass Verbindung (I) vorteilhaft ein Phosphit der Formel  $P(OR^1)(OR^2)(OR^3)$  mit den für  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen darstellt.
- 40

Erfindungsgemäß stehen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  unabhängig voneinander für gleiche oder unterschiedliche organische Reste.

5 Als  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  kommen unabhängig voneinander Alkylreste, vorzugsweise mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Aryl-Gruppen, wie Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl, p-Tolyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, oder Hydrocarbyl, vorzugsweise mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie 1,1'-Biphenol, 1,1'-Binaphthol in Betracht.

10 Die Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  können miteinander direkt, also nicht allein über das zentrale Phosphor-Atom, verbunden sein. Vorzugsweise sind die Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  nicht miteinander direkt verbunden.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform kommen als Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl und p-Tolyl in Betracht.

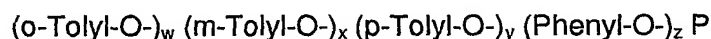
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sollten dabei maximal zwei der Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  Phenyl-Gruppen sein.

20

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform sollten dabei maximal zwei der Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  o-Tolyl-Gruppen sein.

25 Als besonders bevorzugte Verbindungen (I) können solche der Formel

25



mit w, x, y, z eine natürliche Zahl

mit  $w + x + y + z = 3$  und

30

w, z kleiner gleich 2

eingesetzt werden, wie (p-Tolyl-O)(Phenyl-O)<sub>2</sub>P, (m-Tolyl-O)(Phenyl-O)<sub>2</sub>P, (o-Tolyl-O)(Phenyl-O)<sub>2</sub>P, (p-Tolyl-O)<sub>2</sub>(Phenyl-O)P, (m-Tolyl-O)<sub>2</sub>(Phenyl-O)P, (o-Tolyl-O)<sub>2</sub>(Phenyl-O)P, (m-Tolyl-O)(p-Tolyl-O)(Phenyl-O)P, (o-Tolyl-O)(p-Tolyl-O)(Phenyl-O)P, (o-Tolyl-O)(m-Tolyl-O)(Phenyl-O)P, (p-Tolyl-O)<sub>3</sub>P, (m-Tolyl-O)(p-Tolyl-O)<sub>2</sub>P, (o-Tolyl-O)(p-Tolyl-O)<sub>2</sub>P, (m-Tolyl-O)<sub>2</sub>(p-Tolyl-O)P, (o-Tolyl-O)<sub>2</sub>(p-Tolyl-O)P, (o-Tolyl-O)(m-Tolyl-O)(p-Tolyl-O)P, (m-Tolyl-O)<sub>3</sub>P, (o-Tolyl-O)(m-Tolyl-O)<sub>2</sub>P, (o-Tolyl-O)<sub>2</sub>(m-Tolyl-O)P, oder Gemische solcher Verbindungen eingesetzt werden.

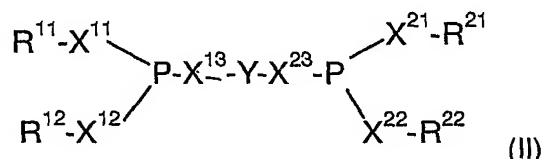
35

40 So können beispielsweise Gemische enthaltend (m-Tolyl-O)<sub>3</sub>P, (m-Tolyl-O)<sub>2</sub>(p-Tolyl-O)P, (m-Tolyl-O)(p-Tolyl-O)<sub>2</sub>P und (p-Tolyl-O)<sub>3</sub>P durch Umsetzung eines Gemisches

## 5

enthaltend m-Kresol und p-Kresol, insbesondere im Molverhältnis 2 : 1, wie es bei der destillativen Aufarbeitung von Erdöl anfällt, mit einem Phosphortrihalogenid, wie Phosphortrichlorid, erhalten werden.

- 5 In dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es allerdings bevorzugt, dass der phosphorhaltige Ligand mehrzählig, insbesondere zweizählig ist. Daher weist der in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Ligand vorzugsweise die Formel (II)



10

mit

$X^{11}, X^{12}, X^{13}, X^{21}, X^{22}, X^{23}$  unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung

15

 $R^{11}, R^{12}$ 

unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste

 $R^{21}, R^{22}$ 

unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste,

20

Y

Brückengruppe

auf.

25

Unter Verbindung (II) wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine einzelne Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen der vorgenannten Formel verstanden.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform können  $X^{11}, X^{12}, X^{13}, X^{21}, X^{22}, X^{23}$  Sauerstoff darstellen. In einem solchen Fall ist die Brückengruppe Y mit Phosphit-Gruppen verknüpft.

35

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können  $X^{11}$  und  $X^{12}$  Sauerstoff und  $X^{13}$  eine Einzelbindung oder  $X^{11}$  und  $X^{13}$  Sauerstoff und  $X^{12}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{11}, X^{12}$  und  $X^{13}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphonits ist. In einem solchen Fall können  $X^{21}, X^{22}$  und  $X^{23}$  Sauerstoff oder  $X^{21}$  und  $X^{22}$  Sauerstoff und  $X^{23}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}$  und  $X^{23}$  Sauerstoff und  $X^{22}$  eine Einzelbindung oder  $X^{23}$  Sauerstoff und  $X^{21}$  und  $X^{22}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}$  Sauer-



## 6

stoff und  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits, Phosphonits, Phosphinit oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphonits, sein kann.

5

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können  $X^{13}$  Sauerstoff und  $X^{11}$  und  $X^{12}$  eine Einzelbindung oder  $X^{11}$  Sauerstoff und  $X^{12}$  und  $X^{13}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{11}$ ,  $X^{12}$  und  $X^{13}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphonits ist. In einem solchen Fall können  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  Sauerstoff oder  $X^{23}$  Sauerstoff und  $X^{21}$  und  $X^{22}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}$  Sauerstoff und  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits, Phosphinit oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphinit, sein kann.

10

15

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können  $X^{11}$ ,  $X^{12}$  und  $X^{13}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{11}$ ,  $X^{12}$  und  $X^{13}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphins ist. In einem solchen Fall können  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  Sauerstoff oder  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphins, sein kann.

20

25

Als Brückengruppe Y kommen vorzugsweise substituierte, beispielsweise mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen in Betracht, vorzugsweise solche mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen im aromatischen System, insbesondere Pyrocatechol, Bis(phenol) oder Bis(naphthol).

30

Die Reste  $R^{11}$  und  $R^{12}$  können unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste darstellen. Vorteilhaft kommen als Reste  $R^{11}$  und  $R^{12}$  Arylreste, vorzugsweise solche mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, in Betracht, die unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein können, insbesondere durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen.

35

Die Reste  $R^{21}$  und  $R^{22}$  können unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste darstellen. Vorteilhaft kommen als Reste  $R^{21}$  und  $R^{22}$  Arylreste, vorzugsweise solche mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, in Betracht, die unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein können, insbesondere durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen.

40

## 7

Die Reste  $R^{11}$  und  $R^{12}$  können einzeln oder verbrückt sein.

Die Reste  $R^{21}$  und  $R^{22}$  können einzeln oder verbrückt sein.

- 5 Die Reste  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{21}$  und  $R^{22}$  können alle einzeln, zwei verbrückt und zwei einzeln oder alle vier verbrückt sein in der beschriebenen Art.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,723,641 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV und V in Betracht.

10

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,512,696 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI und VII, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 31 eingesetzten Verbindungen, in Betracht.

15

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,821,378 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV und XV, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 73 eingesetzten Verbindungen, in Betracht.

20

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,512,695 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V und VI, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 6 eingesetzten Verbindungen, in Betracht.

25

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,981,772 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII und XIV, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 66 eingesetzten Verbindungen, in Betracht.

30

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 6,127,567 genannten Verbindungen und dort in den Beispielen 1 bis 29 eingesetzten Verbindungen in Betracht.

35

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 6,020,516 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX und X, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 33 eingesetzten Verbindungen, in Betracht.

40

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,959,135 genannten Verbindungen und dort in den Beispielen 1 bis 13 eingesetzten Verbindungen in Betracht.

## 8

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,847,191 genannten Verbindungen der Formel I, II und III in Betracht.

- 5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,523,453 genannten Verbindungen, insbesondere die dort in Formel 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 und 21 dargestellten Verbindungen, in Betracht.

- 10 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 01/14392 genannten Verbindungen, vorzugsweise die dort in Formel V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XXI, XXII, XXIII dargestellten Verbindungen, in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 98/27054 genannten Verbindungen in Betracht.

- 15 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 99/13983 genannten Verbindungen in Betracht.

- 20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 99/64155 genannten Verbindungen in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 100 380 37 genannten Verbindungen in Betracht.

- 25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 100 460 25 genannten Verbindungen in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 101 502 85 genannten Verbindungen in Betracht.

- 30 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 101 502 86 genannten Verbindungen in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 102 071 65 genannten Verbindungen in Betracht.

- 35 In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommen die in der US 2003/0100442 A1 genannten phosphorhaltigen Chelatliganden in Betracht.

- 40 In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 103 50 999.2 mit dem Titel

B03/0405

„Phosphinitphosphite“ der BASF AG genannten phosphorhaltigen Chelatliganden in Betracht.

Solche Verbindungen (I) und (II) und deren Herstellung sind an sich bekannt.

5

Als phosphorhaltiger Ligand können auch Mischungen, enthaltend die Verbindungen I und II, eingesetzt werden.

10

Die Hydrocyanierung gemäß erster und zweiter Ausführungsform kann in jeder geeigneten, dem Fachmann bekannten Vorrichtung durchgeführt werden. Für die Reaktion kommen hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Ed. Vol. 20, John Wiley & Sons, New York 1996, Seiten 1040 bis 1055 beschrieben sind, wie Rührkesselreaktoren, Schlaufenreaktoren, Gasumlaufreaktoren, Blasensäulenreaktoren oder Rohrreaktoren, jeweils gegebenenfalls mit Vorrichtungen zur Abfuhr von Reaktionswärme. Die Reaktion kann in mehreren, wie 2 oder 3, Apparaten durchgeführt werden.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens haben sich Reaktoren mit Rückvermischungscharakteristik oder Kaskaden von Reaktoren mit Rückvermischungscharakteristik als vorteilhaft erwiesen. Als besonders vorteilhaft haben sich Kaskaden aus Reaktoren mit Rückvermischungscharakteristik erwiesen, die in Bezug auf die Dosierung von Cyanwasserstoff in Querstromfahrweise betrieben werden.

20

Die Hydrocyanierung kann in Batchfahrweise, kontinuierlich oder im Semibatchbetrieb durchgeführt werden.

25

Vorzugsweise wird die Hydrocyanierung kontinuierlich in einem oder mehreren gerührten Verfahrensschritten durchgeführt. Wenn eine Mehrzahl von Verfahrensschritten verwendet wird, so ist es bevorzugt, dass die Verfahrensschritte in Serie geschaltet sind. Dabei wird das Produkt von einem Verfahrensschritt direkt in den nächsten Verfahrensschritt überführt. Der Cyanwasserstoff kann direkt in den ersten Verfahrensschritt oder zwischen den einzelnen Verfahrensschritten zugeführt werden.

30

Wenn die Hydrocyanierung im Semibatchbetrieb durchgeführt wird, so ist es bevorzugt, dass im Reaktor die Katalysatorkomponenten und 1,3-Butadien vorgelegt werden, während Cyanwasserstoff über die Reaktionszeit hinweg in die Reaktionsmischung dosiert wird.

35

## 10

Die Hydrocyanierung kann in Gegenwart oder in Abwesenheit von einem Lösemittel durchgeführt werden. Wenn ein Lösemittel verwendet wird, so sollte das Lösemittel bei der gegebenen Reaktionstemperatur und dem gegebenen Reaktionsdruck flüssig und inert gegenüber den ungesättigten Verbindungen und dem mindestens einen Katalysator sein. Im Allgemeinen werden als Lösemittel Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Benzol oder Xylol, oder Nitrile, beispielsweise Acetonitril oder Benzonitril, verwendet. Vorzugsweise wird allerdings ein Ligand als Lösemittel verwendet.

Die Hydrocyanierungsreaktion kann durchgeführt werden, indem die Vorrichtung mit allen Reaktanten bestückt wird. Bevorzugt ist allerdings, wenn die Vorrichtung mit dem mindestens einen Katalysator, 1,3-Butadien und gegebenenfalls dem Lösemittel gefüllt wird. Der gasförmige Cyanwasserstoff schwebt vorzugsweise über der Oberfläche der Reaktionsmischung oder wird vorzugsweise durch die Reaktionsmischung geleitet. Eine weitere Verfahrensweise zum Bestücken der Vorrichtung ist das Befüllen der Vorrichtung mit dem mindestens einen Katalysator, Cyanwasserstoff und gegebenenfalls dem Lösemittel und langsames Zuspiesen des 1,3-Butadiens zu der Reaktionsmischung. Alternativ ist auch möglich, dass die Reaktanten in den Reaktor eingeführt werden und die Reaktionsmischung auf die Reaktionstemperatur gebracht wird, bei welcher der Cyanwasserstoff flüssig zu der Mischung gegeben wird. Darüber hinaus kann der Cyanwasserstoff auch vor Erwärmen auf Reaktionstemperatur zugegeben werden. Die Reaktion wird unter konventionellen Hydrocyanierungsbedingungen für Temperatur, Atmosphäre, Reaktionszeit, etc. durchgeführt.

Die Hydrocyanierung wird vorzugsweise bei Drücken von 0,1 bis 500 MPa, besonders bevorzugt 0,5 bis 50 MPa, insbesondere 1 bis 5 MPa durchgeführt. Die Reaktion wird vorzugsweise bei Temperaturen von 273 bis 473 K, besonders bevorzugt 313 bis 423 K, insbesondere bei 333 bis 393 K durchgeführt. Dabei haben sich durchschnittliche mittlere Verweilzeiten der flüssigen Reaktorphase im Bereich von 0,001 bis 100 Stunden, vorzugsweise 0,05 bis 20 Stunden, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Stunden, pro Reaktor als vorteilhaft erwiesen.

Die Hydrocyanierung kann in einer Ausführungsform in flüssiger Phase in Gegenwart einer Gasphase und gegebenenfalls einer festen suspendierten Phase ausgeführt werden. Dabei können die Ausgangsstoffe Cyanwasserstoff und 1,3-Butadien jeweils flüssig oder gasförmig zudosiert werden.

Die Hydrocyanierung kann in einer weiteren Ausführungsform in flüssiger Phase durchgeführt werden, wobei der Druck im Reaktor so bemessen ist, dass alle Edukte wie 1,3-Butadien, Cyanwasserstoff und der mindestens eine Katalysator flüssig zudosiert werden und in der Reaktionsmischung in flüssiger Phase vorliegen. Dabei kann

eine feste suspendierte Phase im Reaktionsgemisch vorliegen, die auch zusammen mit dem mindestens einen Katalysator zudosiert werden kann, beispielsweise bestehend aus Abbauprodukten des Katalysatorsystems, enthaltend unter anderem Nickel(II)-Verbindungen.

5

Der nach der Behandlung des 1,3-Butadiens und/oder Cyanwasserstoffs erhaltene mikroporöse Feststoff, bzw. der in der Hydrocyanierung verwendete mikroporöse Feststoff kann nach seiner Verwendung durch Erhitzen unter vermindertem Druck in einer Atmosphäre, die gebildet wird durch Gase ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Edelgasen, Luft und Stickstoff, regeneriert werden. Somit ist eine erneute Verwendung des mikroporösen Feststoffes möglich.

10

Bei beiden Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es bevorzugt, dass das 1,3-Butadien ein Gehalt an Acetylen aufweist, der kleiner als 1000 ppm, besonders bevorzugt kleiner 100 ppm, insbesondere kleiner 50 ppm, ist.

15

Der in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete mindestens eine mikroporöse Feststoff ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Aluminiumoxiden und Molsieben, und weist vorzugsweise eine Partikelgröße von 0,01 bis 20 mm, besonders bevorzugt 0,1 bis 10 mm, insbesondere 1 bis 5 mm, auf. Die Porosität der Formkörper liegt zwischen 0 und 80 % bezüglich des Partikelvolumens. Es können sowohl strangförmige als auch runde oder durch Brechen undefiniert geformte Partikel eingesetzt werden.

20

Wenn in dem erfindungsgemäßen Verfahren als mikroporöser Feststoff Aluminiumoxid verwendet wird, so kann das Aluminiumoxid mit Seltenerdmetallverbindungen, Alkalimetallverbindungen oder Erdalkalimetallverbindungen im Bereich von 0 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die eingesetzte Feststoffmasse verunreinigt sein.

25

30

Wenn in dem erfindungsgemäßen Verfahren als mikroporöser Feststoff ein Molsieb verwendet wird, so wird Bezug genommen auf Molsieb mit einem mittleren Porenradius von 0,1 bis 20 Å, bevorzugt 1 bis 10 Å.

35

40

Wenn das 1,3-Butadien vor der eigentlichen Hydrocyanierung an dem mindestens einen Nickel(0)-Phosphor-Katalysator mit dem mindestens einen mikroporösen Feststoff in Kontakt gebracht wird, so ist anschließend die Lagerung und der Transport vor der eigentlichen Hydrocyanierung des 1,3-Butadiens bei Temperaturen von kleiner 50 °C, besonders bevorzugt kleiner 20 °C, insbesondere kleiner 0 °C vorteilhaft, um Polymerisationen zu vermeiden.

## 12

Durch die erfindungsgemäße Behandlung der Zulaufströme zur oben beschriebenen Hydrocyanierung mit Molsieb oder Aluminiumoxid werden Restwassergehalte im Reaktionsgemisch von kleiner 1000 ppm, besonders bevorzugt kleiner 100 ppm, insbesondere kleiner 10 ppm, Wasser erzielt.

5

Durch die erfindungsgemäße Behandlung der Zulaufströme zur oben beschriebenen Hydrocyanierung mit Aluminiumoxid werden Restwassergehalte im Reaktionsgemisch von kleiner 500 ppm, besonders bevorzugt kleiner 100 ppm, insbesondere kleiner 10 ppm, tert.-Butylbrenzkatechin (TBC) erzielt.

10

Verfahren zur Hydrocyanierung

Zusammenfassung

- 5 Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von 3-Pentennitril durch Hydrocyanierung von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff an mindestens einem Katalysator, wobei das 1,3-Butadien und/oder Cyanwasserstoff vor der Umsetzung mit mindestens einem mikroporösen Feststoff in Kontakt gebracht werden.